

Пористые гранулированные материалы на основе природных силицитов

Д.С. Сорокин, В.А. Береговой, А.Е. Капустин

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Аннотация: Ускорение темпов строительства современного и доступного по стоимости жилья, обладающего классом энергоэффективности не ниже В+. Это предполагает создание технологий, способствующих увеличению объема производства относительно недорогих теплозащитных материалов, вырабатываемых из минеральных расплавов, и применяемых в конструкциях плоских кровель или эксплуатируемых покрытий. Разработанные материалы обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств. Отмечается существенное улучшение показателей характеристик материала – теплопроводности, прочности при сжатии, водопоглощения по массе и морозостойкости. Улучшение теплоизолирующих свойств усиливается при наличии в составах добавок, насыщающих систему оксидом свинца.

Ключевые слова: энергоэффективность, теплозащита, кремнеземистая опока, флюсующие добавки, кремний, кальций, высокотемпературное вспенивание.

Ускорение темпов строительства современного и доступного по стоимости жилья, обладающего классом энергоэффективности не ниже В+, является важной составляющей для успешной реализации национального проекта «Доступное и комфортное жилье – гражданам России». Это предполагает создание технологий, способствующих увеличению объема производства относительно недорогих теплозащитных материалов, вырабатываемых из минеральных расплавов, и применяемых в конструкциях плоских кровель или эксплуатируемых покрытий.

Указанная цель может быть достигнута за счет использования нетрадиционного, но в тоже время доступного во многих регионах страны силицитового сырья [1]. При проведении исследований в этом качестве применяли кремнеземистую разновидность опочной породы сурского месторождения Пензенской обл. Анализ ранее проведенных исследований [2...4] показал, что опочное сырье при нахождении правильных рецептурно-технологических решений формирует качественную стеклокристаллическую матрицу пористого материала. Разработанным стеклокристаллитам присущ

комплекс ценных характеристик ($R_{сж}=60...65$ МПа; $\rho_m=1600...1650$ кг/м³; водостойкость и др.), обуславливающих возможность выработки на их основе качественных ячеистых композиционных материалов.

На первом этапе для уменьшения энергозатрат, а также отбраковки материала при обжиге его изготавливали в виде гранул диаметром 5...20 мм. С этой целью сырьевую массу увлажняли до 5...8 % и компактировали под давлением 0,5...0,8 МПа.

В качестве флюсующих добавок использовали химические соединения, активирующие процессы образования эвтектических расплавов при нагреве и стеклокристаллической матрицы с низкой теплопроводностью при последующем охлаждении. Минеральная система исследуемых составов включает оксиды SiO₂, CaO, R₂O, где источником оксидов кремния и кальция является природный компонент, а оксиды R₂O вводятся в систему корректирующими добавками.

По результатам расчета, а также графического определения состояния рассматриваемых минеральных систем [5] был составлен перечень предпочтительных вариантов флюсующих добавок. Из них экспериментально апробировали следующие вещества: CaO, MgO, Na₂B₄O₇, CaMg(CO₃)₂, Na₂CO₃, H₃BO₃, KNO₃. Для улучшения процесса синтеза стеклофазы в некоторые составы вводили специальную затравку – бой легкоплавкого оптического стекла с высоким содержанием PbO (табл. 1).

Для изготовления образцов использовали сырьевые массы со следующим содержанием компонентов (% масс.):

-состав № 1: опока (67,5), Na(K)-содержащие модификаторы (29); CaO (3,5);

- состав № 2: опока (70), Na(K)-содержащие модификаторы (15); CaCO₃ (15);

- состав № 3: опока (50), Na(K)-содержащие модификаторы (10); доломит (10), стекло оптическое (30).

Режимы обжига материала представлены в виде графиков на рис. 1.

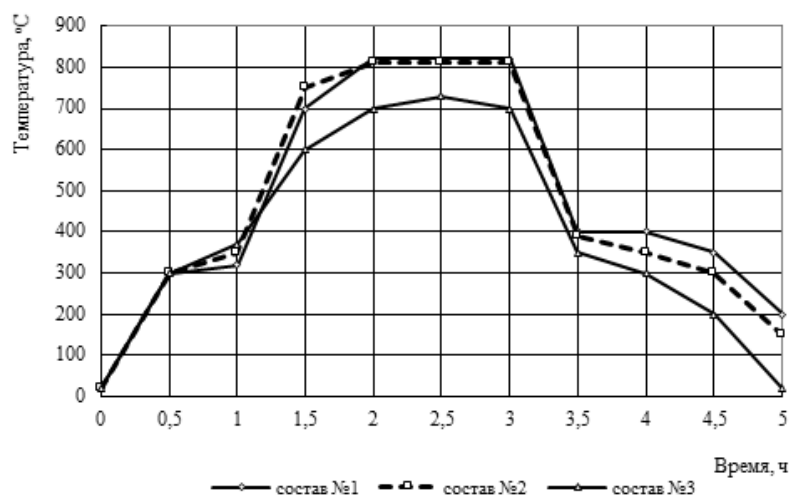


Рис.1. Режимы обжига материала

Из полученных данных следует, что состав № 3 является наименее энергозатратным. В дальнейшем было установлено, что он отличается расширенным температурным диапазоном пиропластичного состояния, что способствует улучшению параметров макроструктуры, формируемой на этапе высокотемпературного вспучивания.

Влияние добавок порошкообразного стекла различного состава (табл.1) на прочностные и термопластические свойства матричного материала приведены на рис. 2.

Таблица 1

Химический состав фритт [6]

Вид стекла	Содержание, %, по массе							
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O	PbO	As ₂ O ₃
Оптическое	27,0	---	---	---	---	1,8	70,9	0,3
Оконное	72,0	6,1	4,3	0,2	2,0	15,4	---	---
Тарное	69,0	6,5	4,0	1,0	5,0	14,5	---	---

Экспериментальные зависимости прочности матричного материала, обожженного при температуре 830...850 °С, приведены на рис. 2.



Рис.2. Влияние стекольных фритт на прочность матричного материала

Из данных рис.2 следует, что экстремальное увеличение прочности материала-основы наблюдается при использовании добавки на основе тонкомолотого боя оптического стекла, имеющей минимальную температуру плавления. Механизм увеличения прочности заключается в интенсификации процесса спекания в местах контакта более тугоплавких компонентов микроструктуры материала-основы [7].

Время процесса припекания в двухфазной области «твердая поверхность-расплав» зависит от среднего размера контактирующих частиц (R) и сильно сокращается при появлении в местах контакта маловязкой эвтектики. Влияние указанных параметров выражается уравнениями [8]:

- влияние размера:

$$\tau_M = \tau_0 \cdot \left(\frac{R_M}{R_0} \right)^n, \quad (1)$$

где τ_M и τ_0 – время спекания частиц малого (R_M) и большого (R_0) радиуса;

- влияние вязкости:

$$\Delta l = l \cdot \frac{2\sigma}{R \cdot \eta} \quad (2)$$

где η – вязкость, Па·с; Δl и l – перемещение частиц и начальное расстояние между ними; σ – поверхностное натяжение расплава, Н/м.

Существует ряд зависимостей, применяемых на практике с целью оптимизации оксидного состава стекла по температуре его плавления. Показатель плавкости силикатных систем определяется по выражению [9]:

$$K = \frac{a_1 \cdot n_1 + a_2 \cdot n_2 + \dots + a_i \cdot n_i}{b_1 \cdot m_1 + b_2 \cdot m_2 + \dots + b_i \cdot m_i}, \quad (3)$$

где a_1, \dots, a_i – константы плавкости легкоплавких оксидов (NaF=1,3; B₂O₃ и P₂O₅=1,25; Na₂O K₂O и BaO=1; PbO, FeO, Na₂SiF₆, MgO и CaO=0,5); n_1, \dots, n_i – содержание легкоплавкого окисла в %; b_1, \dots, b_i – константы плавкости для соответствующих тугоплавких окислов (Al₂O₃=1,2; SiO₂=1); m_1, \dots, m_i – содержание тугоплавкого оксида в %.

Показатели свойств пористого гранулированного материала, полученного путем высокотемпературного вспенивания разработанных сырьевых смесей, приведены в табл. 2

Таблица 2

Показатели свойств гранулированного пеностеклокристаллического материала

Наименование показателя	Состав сырьевой смеси (см. рис. 1)	
	№ 1	№ 3
Прочность при сжатии, МПа	1,1...1,6	1,2...1,9
Водопоглощение по массе, %	2,8...3,7	2,9...5,1
Средняя плотность, кг/м ³	220...310	270...420

Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,062...0,071	0,057...0,065
Морозостойкость, циклы	45	45

Высокая атомная масса PbO замедляет распространение теплового потока по стекловидной фазе несущего каркаса пористых материалов на основе природных силицитов [10]. Это хорошо иллюстрирует термограмма образца ячеистого материала, нагретого до температуры 45 °С (рис. 3).

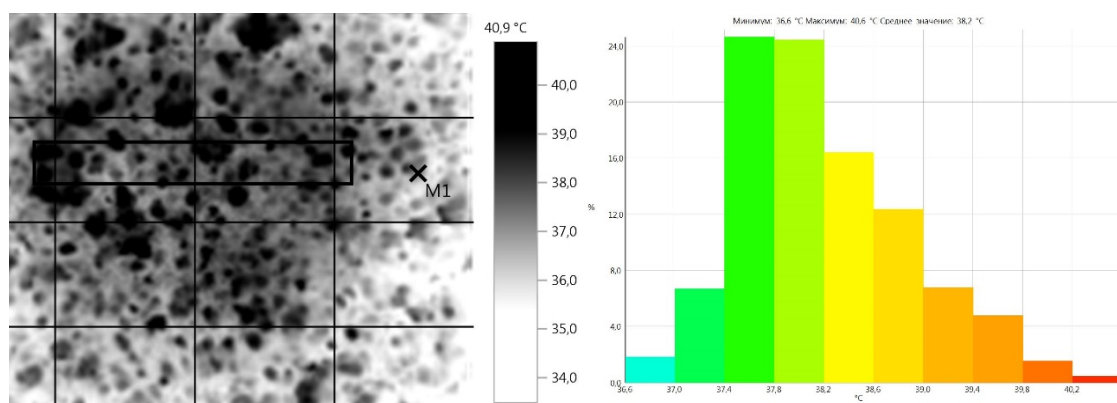


Рис. 3. Термограмма и гистограмма относительного содержания термических зон на поверхности материала

На основе полученных термограмм можно оценить качество и параметры ячеистой структуры строительного материала. Очевидно, что зоны с максимальной температурой соответствуют порам максимального размера, а с минимальной температурой – межпоровым перегородкам. Согласно данным на рис. 3 относительное содержание крупных ячеек составляет 7,5...8,0 %, а материала межпоровых перегородок – 9,5...10,0 %.

Выводы. Анализ полученных данных показывает, что разработанные материалы обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств. Отмечается существенное улучшение показателей характеристик материала – теплопроводности, прочности при сжатии, водопоглощения по массе и морозостойкости. Улучшение теплоизолирующих свойств усиливается при наличии в составах добавок, насыщающих систему оксидом свинца.

Литература

1. Коровкин М.О., Гринцов Д.М., Ерошкина Н.А. Рациональное применение инертных минеральных добавок в технологии бетона//Инженерный вестник Дона, 2017, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361.
2. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Heat-resistant porous composite based on ordinary clay for thermal insulation of hot surfaces//Key engineering materials. 2017. T. 736 KEM. pp. 166-170.
3. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Lightweight Ceramic Materials with Increased Strength Based on Microporous Silicates //Solid State Phenomena, 2018, Vol. 284. URL: doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.90
4. Прошин, А.П., Береговой В.А., Береговой А.М. Ячеистый бетон для теплоизоляции ограждающих конструкций зданий и инженерных коммуникаций // Строительные материалы. 2002. № 3. С. 14-15.
5. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатосодержащих систем. Выпуск 3/ Н.А. Торопов – Наука: Ленинград, 1970. – 464 с.
6. Стекло. Справочник / Под ред. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
7. Грызлов В.С. Избранные труды. Череповец: ЧГУ, 2013. 350 с.
8. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М. Металлургия, 1985. – 480 с.
9. Дудеров, Ю.Г., Дудеров И.Г. Расчеты по технологии керамики. – М.: Стройиздат, 1973. – 80 с
10. Береговой В.А. Исследование устойчивости пен в технологиях пористых материалов // Инженерный вестник Дона, 2018, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4751.

References

1. Korovkin M. O., Hryntsiiv D. M., Eroshkina N.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361.
2. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Key engineering materials. 2017. T. 736 KEM. pp.166-170.
3. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Solid State Phenomena, 2018, Vol. 284. URL: doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.90
4. Proshin A.P., Beregovoi V.A, Beregovoi A.M. Stroitel'nye materialy (Rus). 2002. №3 pp.14-15
5. Toropov, N.A. Diagrammy sostojaniya silikatosoderzhashhih sistem. Vypusk 3 [Diagrams of the state of silicate-containing systems. Issue 3]. Nauka: Leningrad, 1970. 464 p.
6. Steklo. Spravochnik [Glass. Handbook] Pod red. Pavlushkina. M.: Strojizdat, 1973. 487 p.
7. Gryzlov V.S. Izbranye trudy [Selected works].Cherepovets: ChGU, 2013.350 p.
8. Strelov, K.K. Teoreticheskie osnovy tehnologii огнеупорных материалов [Theoretical bases of technology of refractory materials]. M. Metallurgija, 1985. 480 p.
9. Duderov, Ju.G., Duderov I.G. Raschety po tehnologii keramiki [Calculations based on ceramic technology], M.: Strojizdat, 1973. 80 p.
10. Beregovoi V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4751.